BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



0 1 MAR 2005
WIFO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

10 2004 006 622.1

Anmeldetag:

10. Februar 2004

Anmelder/Inhaber:

Covion Organic Semiconductors GmbH,

65926 Frankfurt/DE

Bezeichnung:

Phosphoreszierendes Elektrolumineszenzelement

IPC:

H 01 L 51/30

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.



München, den 27. Dezember 2004

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

A 9161

COVION Organic Semiconductors GmbH

C04002

Beschreibung

Phosphoreszierendes Elektrolumineszenzelement

In einer Reihe verschiedenartiger Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, ist der Einsatz organischer Halbleiter als funktionelle Materialien seit geraumer Zeit Realität bzw. wird in naher Zukunft erwartet. Der Einsatz halbleitender organischer Verbindungen, die zur Emission von Licht im sichtbaren Spektralbereich befähigt sind, steht gerade am Anfang der Markteinführung, zum Beispiel in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen (OLEDs). Hier ist die Entwicklung teilweise bereits weit fortgeschritten. Für einfachere Vorrichtungen ist die Markteinführung der OLEDs bereits erfolgt, wie die Autoradios der Firma Pioneer oder eine Digitalkamera der Firma Kodak mit "organischem Display" belegen. Dennoch besteht immer noch großer technischer Verbesserungsbedarf.

5

ន

Eine neuere Entwicklung ist der Einsatz metallorganischer Komplexe, die Phosphoreszenz (= Triplett-Emission) statt Fluoreszenz (= Singulett-Emission) zeigen (M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Left. 1999, 75, 4-6). Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung solcher Emitter eine bis zu vierfache Quanten-, Energie- und Leistungseffizienz möglich. Dafür müssen allerdings entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden, die diese Vorteile auch in OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für die praktische Anwendung sind hier insbesondere ein effizienter Energieübertrag auf den Triplettemitter und damit eine effiziente Emission, eine hohe operative Lebensdauer und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung zu nennen.

Der allgemeine Aufbau von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen ist beispielsweise in US 4539507, US 5151629, sowie in EP 01202358 beschrieben. Dabei besteht die Emissionsschicht in phosphoreszierenden Devices üblicherweise aus Phosphoreszenzfarbstoffen, z. B. Tris(phenylpyridyl)iridium (Ir(PPy)₃), die in Matrixmaterialien eindotiert sind. Diesem Matrixmaterial kommt eine besondere Rolle zu: Es muss den Ladungstransport und/oder die Ladungsträgerrekombination von Löchern und/oder Elektronen ermöglichen bzw. verbessern und gegebenenfalls die bei der Rekombination entstehende Energie auf den Emitter übertragen. Diese Aufgabe wird bislang überwiegend von Matrixmaterialien auf Carbazol-Basis, wie

35

4,4'-Bis(<u>Control of Paraller</u>)-biphenyl (CBP), übernommen. Daneben sind vor kurzem Ketone und Tmine (nicht offen gelegte Anmeldung DE 10317556.3) und Phosphinoxide, Sulfoxide, Sulfone, etc. (nicht offen gelegte Anmeldung DE 10330761.3) als Matrixmaterialien beschrieben worden.

Matrixmaterialien auf Basis von Carbazol haben in der Praxis einige Nachteile. Diese sind unter anderem in der oftmals kurzen bis sehr kurzen Lebensdauer der Devices und den häufig hohen Betriebsspannungen, die zu geringen Leistungseffizienzen führen, zu sehen. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass CBP für blau emittierende Elektrolumineszenzvorrichtungen ungeeignet ist, was in schlechten Effizienzen resultiert. Außerdem ist der Aufbau der Devices mit CBP sehr aufwändig, da zusätzlich eine Lochblockierschicht und eine

9

Elektronentransportschicht verwendet werden müssen. Werden diese zusätzlichen Schichten nicht verwendet, wie z. B. von Adachi et al. (Organic Electronics 2001, 2, 37) beschrieben, so beobachtet man zwar gute Effizienzen, aber nur bei extrem geringen Helligkeiten, während die Effizienz bei höherer Helligkeit, wie für die Anwendung nötig, um mehr als eine Größenordnung geringer ist. So werden für hohe Helligkeiten hohe Spannungen benötigt, so dass hier die Leistungseffizienz, insbesondere bei Passiv-Matrix-Anwendungen, sehr niedrig ist.

5

In WO 00/057676 (Thompson) werden Matrixmaterialien aus der Gruppe der Metallkomplexe der Chinoxolate, Oxadiazole und Triazole erwähnt, wobei keine Vorteile dieser Matrixmaterialien gegenüber anderen Materialien aufgeführt werden und als einziges Beispiel Alq3 (Tris(hydroxychinolinato)aluminium) erwähnt ist.

2

Es gibt immer noch erhebliche Probleme bei OLEDs, die einer dringenden Verbesserung bedürfen:

32

- 1. So ist v. a. die operative Lebensdauer von OLEDs immer noch gering, so dass bislang nur einfache Anwendungen kommerziell realisiert werden können.
- Die Effizienzen von OLEDs sind zwar akzeptabel, aber auch hier sind gerade für mobile Anwendungen – immer noch Verbesserungen erwünscht.

ဓ္တ

ဓ္ဌ

- 3. Die benötigte Betriebsspannung ist gerade bei effizienten phosphoreszierenden OLEDs hoch und muss daher verringert werden, um die Leistungseffizienz zu verbessern. Das ist gerade für mobile Anwendungen von großer Bedeutung.
 - 4. Durch die Vielfalt an Schichten ist der Aufbau der OLEDs komplex und technologisch sehr aufwändig. Dies gilt insbesondere für phosphoreszierende OLEDs, in denen zusätzlich zu den anderen Schichten noch eine Lochblockierschicht verwendet werden muss. Daher wäre es sehr vorteilhaft,

er weiterhin guten bzw. verbesserten Eigenschaften realisieren zu können OLEDs mit einem einfacheren Aufbau mit weniger Schic

Diese Gründe machen Verbesserungen bei der Herstellung von OLEDs notwendig

Ω

Matrixmaterialien in Kombination mit Triplettemittern zu deutlichen Verbesserungen rereinfachter Schichtaufbau der OLED möglich, da weder notwendigerweise eine Elektroneninjektionsschicht verwendet werden muss. Je nach Material kann auch separate Lochblockierschicht, noch eine separate Elektronentransport- und/oder gegenüber dem Stand der Technik, insbesondere in Bezug auf die Effizienz, in auf eine separate Lochtransportschicht verzichtet werden, was ebenfalls einen 3etriebsspannung, führen. Zudem ist mit diesen Matrixmaterialien ein deutlich Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Verwendung bestimmter Combination mit einer stark erhöhten Lebensdauer und verringerter deutlichen technologischen Vorteil darstellt.

5

enthaltend Kathode und Anode und mindestens eine Emissionsschicht, dadurch Gegenstand der Erfindung sind organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht

- mindestens ein Matrixmaterial A enthält, welches mindestens ein Element mit der der Maßgabe, dass Metallkomplexe der Chinoxolate, Oxadiazole und Triazole als Ordnungszahl ≥ 15 enthält, mit der Maßgabe, dass das Matrixmaterial keines der Te steht und X mindestens ein nicht-bindendes Elektronenpaar aufweist, und mit Elemente Si, Ge, Sn, Pb, Al, Ga, In oder TI enthält, keine Edelgasverbindung ist, ausgeschlossen sind, wobei L für ein substituiertes C, P, As, Sb, Bi, S, Se oder weiterhin mit der Maßgabe, dass Matrixmaterialien A mit der Teilstruktur L=X Matrixmaterial ausgeschlossen sind;
- mindestens ein Emissionsmaterial B enthält, welches bei geeigneter Anregung aus dem Triplettzustand Licht, bevorzugt im sichtbaren Bereich, emittiert und mindestens ein Element der Ordungszahl größer 20 enthält.

8

Dabei steht das oben verwendete Symbol "=" für eine Doppelbindung im Sinne der Lewis-Schreibweise. X kann beispielsweise für substituierten O, S, Se oder N stehen.

Die niedrigste Triplettenergie der Matrixmaterialien liegt bevorzugt zwischen 2 und zwischen dem Singulett-Grundzustand und dem niedrigsten Triplettzustand des 4 eV. Dabei ist die niedrigste Triplettenergie definiert als die Energiedifferenz

< 2 eV reicht im Allgemeinen selbst für rot emittierende Triplettemitter nicht für einen Bevorzugt ist die Triplettenergie des Matrixmaterials A um mindestens 0.1 eV größer Effizienz der Emission aus dem Triplettemitter führen kann. Eine Triplettenergie von Triplettenergie größer ist als die Triplettenergie des verwendeten Triplettemitters B. Diese Triplettlage hat sich als günstig erwiesen, da dann der Energieübertrag des als die des Triplettemitters B, insbesondere um mindestens 0.5 eV größer als die Matrixmaterials auf den Triplettemitter sehr effizient ablaufen und somit zu hoher spektroskopische Methoden oder durch quantenchemische Rechnung erfolgen. effizienten Energietransfer aus. Bevorzugt sind Matrixmaterialien A, deren estimmung der Triplettenergie kann durch verschiedene des Triplettemitters B. Molekü

S

Matrixmaterialien A bevorzugt, deren Glasübergangstemperatur T_{g} (gemessen als Jm eine hohe thermische Stabilität des Displays zu gewährleisten, sind amorphe Reinsubstanz) größer als 90 °C, besonders bevorzugt größer als 110 °C, insbesondere größer als 130 °C ist.

5

bevorzugt eine hohe thermische Stabilität, bevorzugt größer als 200 °C, besonders Damit die Materialien während des Aufdampfprozesses stabil sind, sollten sie bevorzugt größer als 300 °C aufweisen.

20

Bevorzugt handelt es sich bei dem Matrixmaterial A um ungeladene Verbindungen. Diese sind gegenüber Salzen bevorzugt, da sie sich im Allgemeinen leichter bzw. ionische Kristallgitter bilden. Außerdem neigen Salze verstärkt zur Kristallisation, bei geringerer Temperatur verdampfen lassen als geladene Verbindungen, die was der Bildung glasartiger Phasen entgegensteht.

25

Weiterhin handelt es sich bei dem Matrixmaterial A bevorzugt um definierte molekulare Verbindungen.

(höchstes besetztes Molekülorbital) des Triplettemitters B. Aus demselben Grund ist es bevorzugt, wenn das LUMO des Triplettemitters B höher liegt als das HOMO des Um einen Elektronentransfer zwischen dem Matrixmaterial und dem Triplettemitter im Grundzustand zu vermeiden, ist es bevorzugt, wenn das LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) des Matrixmaterials A höher liegt als das HOMO Matrixmaterials A.

32

Die Verbindung der Emissionsschicht mit dem höheren (weniger negativen) HOMO hauptsächlich für den Lochstrom verantwortlich. Hierbei ist es bevorzugt, wenn das HOMO dieser Verbindung, unabhängig davon, ob es sich um das Matrixmaterial A

9

5

20

25

ဗ္ပ

hauptsächlich für den Elektronenstrom verantwortlich. Hierbei ist es bevorzugt, wenn A oder den Triplettemitter B handelt, im Bereich von $\pm\,0.5$ eV gegenüber dem LUMO Die Verbindung in der Emissionsschicht mit dem niedrigeren (negativeren) LUMO ist das LUMO dieser Verbindung, unabhängig davon, ob es sich um das Matrixmaterial ler dem HOMO der Lochblockierschicht bzw. der Elektronentransportschicht bzw. der Kathode (je nachdem, welche dieser Schichten direkt an die Emissionsschicht angrenzt) liegt. nachdem, welche dieser Schichten direkt an die Emissionsschicht angrenzt) liegt. der Lochtransportschicht bzw. der Lochinjektionsschicht bzw. der Anode (je oder den Triplettemitter B handelt, im Bereich von $\pm\,0.5\,$ eV $_{
m c}$

S

Die Ladungsträgerbeweglichkeit der Schichț liegt dabei bevorzugt zwischen 10ª und $10^{-1}\,\mathrm{cm}^2\mathrm{N}$ ·s unter den in der OLED gegebenen Feldstärken.

9

Die Lage des HOMOs bzw. des LUMOs lässt sich durch unterschiedliche Methoden bestimmen, beispielsweise durch Lösungselektrochemie, z. B. Cyclovoltammetrie, oder durch UV-Photoelektronenspektroskopie. Außerdem lässt sich die Lage des LUMO berechnen aus dem elektrochemisch bestimmten HOMO und dem optisch durch Absorptionsspektroskopie bestimmten Bandabstand.

53

Weiterhin bevorzugt sind Materialien, die bei Elektronentransfer (Oxidation und/oder Reduktion stabil bleiben und lochleitende Materialien bei Oxidation. Dabei bedeutet stabil" bzw. "reversibel", dass die Materialien bei Reduktion bzw. Oxidation wenig Reduktion) überwiegend stabil sind, d. h. überwiegend reversible Reduktion bzw. Oxidation zeigen. So sollen elektronenleitende Materialien insbesondere bei oder keine Zersetzung bzw. chemische Änderung, wie Umlagerung, zeigen.

ន

Liganden. So können für praktisch jedes Triplettemissionsmaterial die Eigenschaften der Matrix so eingestellt werden, dass insgesamt optimale Emissionseigenschaften insbesondere elektronschiebender oder elektronenziehender Substituenten an den werden. So können sie durch chemische Modifikation verschoben werden. Dies ist beispielsweise möglich durch Variation des Zentralatoms bei Beibehaltung des Die HOMO- bzw. LUMO-Lage der Matrixmaterialien können über einen weiten Bereich an die jeweiligen Bedingungen im Device angepasst und so optimiert Ligandensystems oder der Substituenten oder durch Einführung anderer,

8

25

Weiterhin haben sich Matrixmaterialien A als besonders günstig erwiesen, die ein Dipolmoment ungleich null aufweisen. Dies ist ein überraschendes und

35

33

soll in dieser Erfindung für die Bestimmung bevorzugter Matrixmaterialien in solchen Fällen nicht das Gesamtdipolmoment betrachtet werden, sondern das Dipolmoment Fes Ergebnis. Bei Materialien, die mehrere gleiche Molekülfragmente enthalten, kann sich das Gesamtdipolmoment allerdings auch auslöschen. Deshalb besonders bevorzugt von ≥ 1,5 D. Dabei kann die Bestimmung des Dipolmoments Ordnungszahl ≥ 15. Bevorzugt ist ein Dipolmoment der Matrixmaterialien A (bzw. des Molekülfragments um das Element mit der Ordnungszahl \geq 15) von \geq 1 D, des Molekülfragments (also der Teil des Moleküls) um das Element mit der durch quantenchemische Rechnung erfolgen.

Aufgrund von Asymmetrie kann Chiralität auftreten. Neben reinen Enantiomeren

9

direkte Metall-Kohlenstoff-Bindung aufweist. Eine Koordinationsverbindung im Sinne Bindung vorliegt, wobei es sich bei den Liganden um organische, aber auch um rein auch Übergangsmetalle oder auch Lanthanoide sein können und die Verbindungen sind auch Diastereomere erfindungsgemäß einsetzbar. Daraus erhältliche Gemisch Koordinationsverbindungen handeln, wobei die Metalle sowohl Hauptgruppen-wie Verbindung im Sinne dieser Anmeldung ist eine Verbindung, die mindestens eine Das Matrixmaterial A kann sowohl organisch wie auch anorganisch sein. Es kann dieser Anmeldung ist ein Metallkomplex, in dem keine direkte Metall-Kohlenstoffsowohl einkernig als auch mehrkernig sein können. Eine metallorganische sich dabei auch um metallorganische Verbindungen oder um sind verwendbar, wobei Racemate besonders geeignet sind. anorganische Liganden handeln kann.

5

20

25

Strontium oder Barium, Verbindungen der schwereren Elemente der 5. Hauptgruppe Rubidium oder Caesium sein, weiterhin Verbindungen der Erdalkalimetalle Calcium, IUPAC), also Schwefel, Selen oder Tellur, oder Verbindungen der Halogene Chlor, ebenfalls Edelgasverbindungen (instabile bzw. niedrig schmelzende Verbindungen) Wie oben ausgeführt, komimen als Matrixmaterialien A Verbindungen in Frage, die Verbindungen der schwereren Elemente der 6. Hauptgruppe (Gruppe 16 gemäß ausgeschlossen. Verbindungen radioaktiver Elemente sind aus gesundheitlichen Elemente Si, Ge, Sn, Pb, Al, Ga, In oder Tl. Aus praktischen Erwägungen sind mindestens ein Element mit der Ordnungszahl ≥ 15 besitzen, aber keines der Hauptgruppenelemente können also Verbindungen der Alkalimetalle Kalium, Gründen nicht als Matrixmaterial bevorzugt. Geeignete Materialien können (Gruppe 15 gemäß IUPAC), also Phosphor, Arsen, Antimon oder Bismut, Verbindungen der Hauptgruppenelemente und Verbindungen der Nebengruppenelemente sein. Geeignete Matrixmaterialien der

υ

9

'n

Bevorzugte Verbindungen sind diskrete molekulare bzw. koordinative Verbindungen, die auch im Festkörper diskrete Strukturen ausbilden. Wenig geeignet sind also Salze, Koordinationspolymere etc., da sich diese im Allgemeinen schlecht oder überhaupt nicht verdampfen lassen. Salze sind außerdem wegen ihrer Neigung zur Kristallisation weniger geeignet. Für die Verarbeitung aus Lösung müssen die Verbindungen in Lösemitteln löslich sein, in denen auch der Triplettemitter löslich ist.

20

2

Als Verbindungen der Elemente der 5. Hauptgruppe (Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut) eignen sich bevorzugt organische Phosphorverbindungen und die entsprechenden Arsen-, Antimon- und Bismutverbindungen.

Hier kommen insbesondere aromatische oder aliphatische Phosphine oder Phosphite und die entsprechenden As-, Sb- und Bi-Verbindungen in Frage. Auch organische Phosphorhalogenide oder -hydroxide (und die entsprechenden As-, Sb- und Bi-Verbindungen in Frage. Auch organische Phosphorhalogenide oder -hydroxide (und die entsprechenden As-, Sb- und Bi-Verbindungen) sind möglich, wobei insbesondere die Alkylverbindungen pyrophor sind. Ebenso kommen Verbindungen mit Element-Element-Mehrfachbindung, Phospha-und Arsa-aromatische Verbindungen (z. B. Phospha-und Arsabenzol-Derivate) und ungesättigte Fünfringe (z. B. Phosphor und Arso) in Frage. Weiterhin eignen sich Phosphorane (fünfwertige Phosphorverbindungen) und fünfwertigen Organoarsenverbindungen und entsprechende fünfwertige
Organoarsenhalogenide oder -hydroxide (und die entsprechenden Sb- und Bi-Verbindungen), wobei die thermische Stabilität mit zunehmendem Halogengehalt sinkt und diese Verbindungen deshalb weniger bevorzugt sind.

30

32

ဓ္က

Weiterth Grzugt sind Phosphorsulfide, die keine Phosphor-Schwefel-Doppelbindung enthalten, wie beispielsweise P₄S₃, P₄S₄ oder P₄S₅. Als Verbindungen der Elemente der 6. Hauptgruppe (Schwefel, Selen, Tellur) eignen sich insbesondere organische Schwefelverbindungen (und die entsprechenden Selen- und Tellürgerbindungen) wie aromatische oder aliphatische Thiole (bzw. entsprechende Selen- und Tellurverbindungen), Organoschwefelhalogenide (bzw. entsprechende Selen- und Tellurverbindungen), aromatische oder aliphatische Thioether (bzw. Seleno- oder Telluroether) oder aromatische oder aliphatische Disulfide (bzw. Diselenide oder Ditelluride). Weiterhin bevorzugt sind schwefelhaltige aromatische Verbindungen, wie beispielsweise Derivate von Thiophen, Benzothiophen oder Dibenzothiophen (und die entsprechenden Selen- und Tellurverbindungen, wie beispielsweise Derivate von Selenophen, Tellurophen, etc.).

9

Als Verbindungen der Halogene eignen sich beispielsweise organische Halogenverbindungen, aber auch Verbindungen, in denen Chlor, Brom oder lod an die oben genannten Elemente, z. B. an S, Se, Te, P, As, Sb oder Bi, gebunden ist.

5

den Ergänzungsbänden E1 und E2 (P) und E12,b (Te) von 1982 beschrieben. Diese

sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

15

Bei den Verbindungen der Übergangsmetallelemente, ebenso wie bei den Verbindungen der Ubergangsmetallelemente, ebenso wie bei den Verbindungen der Lanthanoiden, der Alkali- und Erdalkalimetalle, sind prinzipiell drei Substanzklassen möglich: metallorganische Verbindungen, organische Koordinationsverbindungen und rein anorganische Metallkomplexe. Diese Können jeweils ein oder auch mehrere Metallatome, bis hin zu Metallclustern, enthalten. In mehrkernigen Metallkömplexen Können die Metalle durch überbrückende Liganden verbunden sein und/oder auch durch direkte Metall-Metall-Bindung. Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass hier als Matrixmaterial durchaus auch Verbindungen in Frage kommen und bevorzugt sein können, die in anderem Zusammenhang auch als Triplettemitter verwendet werden können. So kann zum Beispiel ein grün emittierender Triplettemitter, wie beispielsweise Tris(phenylpyridyl)iridium(III) (IrPPy), auch ein gutes Matrixmaterial für einen rot emittierenden Triplettemitter sein und in dieser Kombination zu hocheffizienter roter

25

25

Emission führen.

Eine Übersicht über metallorganische Verbindungen kann beispielsweise in Comprehensive Organometallic Chemistry: The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds, Band 1-9, Wilkinson Ed., Pergamon Press, Oxford, 1982, in Comprehensive Organometallic Chemistry – II, Band 1-14, Abel Ed., Pergamon Press, Oxford, 1995 und in Elschenbroich, Salzer, Organometallichemie,

35

∞

nicht-metallorganische Metallkomplexe kann beispielsweise in Hollemann, Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, 1985, in Huheey, Comprehensive Coordination Chemistry gefunden werden. Diese Werke sind via Frsicht über Keiter, Keiter, Inorganic Chemistry, Harper Collins, New York, 1993 und in Feubner Studienbücher, Stuttgart, 1993 gefunden werden. Zitat Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Ordnungszahl ≥ 15, die gleich oder verschieden sein können, enthalten können, wie Matrixmaterialien A, die den oben genannten Bedingungen genügen, zu verwenden Es können auch Verbindungen bevorzugt sein, die zwei oder mehr Elemente der beispielsweise halogenierte Hauptgruppenelementverbindungen, mehrkernige Metallkomplexe, Metallkomplexe mit Phosphin- oder Halogenliganden, etc. Neiterhin ist es ebenfalls bevorzugt, Mischungen von zwei oder mehreren

9

ñ

Je nach Verarbeitung werden weitere Anforderungen an die Matrixmaterialien A und Stabilität der Materialien voraus. Soll die Schicht aus Lösung, beispielsweise durch oder deren Mischungen zusammen mit den Emittern B nach allgemein bekannten, geeigneten Lösemittel oder Lösemittelgemisch eine ausreichend hohe Löslichkeit, Um als Funktionsmaterial Verwendung zu finden, werden die Matrixmaterialien A dem Fachmann geläufigen Methoden, wie Vakuumverdampfung, Verdampfen im Trägergasstrom oder auch aus Lösung durch Spincoaten oder mit verschiedenen werden, ist es nötig, dass sich die Materialien unzersetzt im Vakuum verdampfen die Triplettemitter B gestellt: Soll die Schicht durch Vakuumverdampfung erzeugt Druckverfahren (z. B. Tintenstrahldruck, Off-Set-Druck, LITI-Druck, etc.) in Form assen. Dies setzt eine ausreichende Flüchtigkeit und eine hohe thermische Orucktechniken, erzeugt werden, ist es nötig, dass die Materialien in einem eines Films auf ein Substrat aufgebracht. bevorzugt ≥ 0.5 %, aufweisen.

2

2

30

die bei geeigneter Anregung Licht, vorzugsweise im sichtbaren Bereich, emittiert und Elektrolumineszenzvorrichtung enthält als Emitter B mindestens eine Verbindung, außerdem mindestens ein Atom der Ordungszahl größer 20, bevorzugt größer 38 Die oben beschriebenen Matrixmaterialien A werden in Kombination mit Phosphoreszenzemittern B verwendet. Die so dargestellte organische und kleiner 84, besonders bevorzugt größer 56 und kleiner 80 enthält

32

Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Ien als Phosphoreszenzemitter B Verbindungen verwendet, die Platin, Silber, Gold oder Europium enthalten. 10

Besonders bevorzugte Mischungen enthalten als Emitter B mindestens eine Verbindung der Formel (1) bis (4)

Formel (1)

ormel (2)

Formel (3)

Formel (4)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes Folgendes gilt:

9

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine cyclische Gruppe, ist, und die wiederum ein oder mehrere Substituenten R1 tragen kann; die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden die Gruppen DCy und CCy sind über mindestens eine kovalente

Bindung miteinander verbunden;

5

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine cyclische Gruppe, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclischen Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum ein oder mehrere Substituenten R1 tragen kann; Ş

ď

20

benachbarte CH2-Gruppen durch -O-, -S-, -NR2- oder --CONR2- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein sein kann; dabei können mehrere Substituenten R¹, sowohl am selben können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R¹ substituiert Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, F, Cl, Br, I, NO2, Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder

nafisches oder wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisc aliphatisches Ringsystem aufspannen;

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein zweizähniger, chelatisierender Ligand, bevorzugt ein Diketonat-Ligand,

⋖

S

dabei können auch mehrere der Liganden über ein oder mehrere Substituenten R1 als verbrückende Einheit zu einem größeren polypodalen Liganden verknüpft sein. oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist; \mathbb{R}^2

DE 10310887.4 und DE 10345572.8 entnommen werden; diese werden hiermit via WO 00/70655, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, Beispiele für die oben beschriebenen Emitter können den Anmeldungen EP 1191612, EP 1191614 und den nicht offen gelegten Anmeldungen Zitat als Bestandteil der Anmeldung betrachtet.

9

5

Dabei kann es auch bevorzugt sein, wenn die Emissionsschicht zwei oder mehrere Triplettemitter B enthält.

5

einen Matrixmaterial A und dem mindestens einen Emitter B noch ein oder mehrere Es kann auch bevorzugt sein, wenn die Emissionsschicht außer dem mindestens weitere Verbindungen enthält.

20

20

zwischen 1 bis 99 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 97 Gew.%, besonders bevorzugt 30 bis 95 Gew.%, insbesondere 50 bis 93 Gew.% Matrixverbindungen A bezogen auf Die Emissionsschicht der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung enthält die Gesamtzusammensetzung der Emissionsschicht.

22

25

zwischen 1 bis 99 Gew.%, vorzugsweise 3 bis 95 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis Die Emissionsschicht der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung enthält 50 Gew.%, insbesondere 7 bis 20 Gew.% Emitter B bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Emissionsschicht.

8

3

Die organische Elektrolumineszenzvorrichtung kann außer der Kathode, der Anode Schichten, insbesondere aber Ladungsinjektions- und -transportschichten, kann Elektronentransportschicht und/oder Elektroneninjektionsschicht. Jede dieser auch dotiert sein. Es sei aber an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein muss. So hat sich und der Emitterschicht noch weitere Schichten enthalten, wie z. B. Lochinjektionsschicht, Lochtransportschicht, Lochblockierschicht,

35

얻

nsbesondere eine nochmals deutlich höhere Leistungseffizienz. Dies ist besonders Matrixmaterial ohne Lochblockier- und Elektronentransportschicht nur sehr geringe eistungseffizienzen zeigt (vgl. Adachi et al., Organic Electronics 2001, 2, 37). and/oder Lochinjektionsschicht enthält, weiterhin sehr gute Ergebnisse in der Ebenso hat sich gezeigt, dass eine OLED, die keine separate Lochtransport-Elektrolumineszenz zeigen kann. Dies ist insbesondere bei Verwendung von _ochblockierschicht, noch eine separate Elektronentransportschicht enthält, iberraschend, da eine entsprechende OLED mit einem Carbazol-haltigen weiterhin sehr gute Ergebnisse in der Elektrolumineszenz zeigen kann, gezeigt, dass eine OLED, die weder eine separate ochleitenden Matrixmaterialien A der Fall.

Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine erfindungsgemäße organische Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist also eine erfindungsgemäße organische Verwendung einer Lochblockierschicht und einer Elektronentransportschicht direkt Elektrolumineszenzvorrichtung, in der die Emitterschicht ohne Verwendung einer Elektrolumineszenzvorrichtung, in der die Emitterschicht ohne Verwendung einer Verwendung einer Lochtransport- und einer Lochinjektionsschicht direkt an die Lochblockierschicht direkt an die Elektronentransportschicht grenzt oder ohne Lochtransportschicht direkt an die Lochinjektionsschicht grenzt oder ohne an die Elektroneninjektionsschicht oder an die Kathode grenzt.

5

senkrecht zur Schicht nur über einen Teil der Matrixschicht erstreckt. Dies ist bereits ür andere Matrixmaterialien in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 10355381.9 gekennzeichnet, dass sich die Dotierungszone des Emitters B in der Matrix A Emissionsschicht, enthaltend Matrixmaterial A und Triplettemitter B, dadurch Elektronentransportschicht muss nicht notwendigerweise verwendet werden. beschrieben. Bei diesem Deviceaufbau ist die Verwendung einer separaten Ein weiterer möglicher Deviceaufbau enthält eine erfindungsgemäße Lochblockierschicht nicht notwendig, und auch eine separate

Matrixmaterial verwenden. Weiterhin vereinfacht sich der Aufbau der OLED deutlich, ängere Lebensdauer und, insbesondere ohne Verwendung einer Lochblockier- und Die organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen zeigen höhere Effizienz, deutlich wenn keine separate Lochblockier- und/oder Elektronentransportschicht bzw. keine Elektronentransportschicht, deutlich niedrigere Betriebsspannungen und höhere eistungseffizienzen als OLEDs gemäß Stand der Technik, die CBP als

verden, was separate Lochtransport- und/oder Lochinjektionsschicht verv einen erheblichen technologischen Vorteil darstellt. 5

entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist Mischungen aus Matrixmaterial A und Triplettemitter B für andere Anwendungen zu es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, entsprechende Im vorliegenden Anmeldetext wird nur auf organische Leuchtdioden und die verwenden, insbesondere in OLED-nahen oder verwandten Anwendungen.

S

Beispiele:

9

Beispiel 1: Ermittlung geeigneter Verbindungen durch quantenchemische Rechnung

Dipolmoment wurden durch DFT (Dichte Funktional Theorie) Rechnung (B3PW91/6quantenchemische Berechnung bestimmt. Die Geometrien wurde mittels Hartree-31g(d)) ermittelt. Die Triplett-Niveaus bestimmte man durch RPA (random phase Fock Rechnung optimiert (6-31g(d)). Die HOMO und LUMO Werte sowie das Die elektronischen Eigenschaften einiger Verbindungen wurden durch approximation) (B3LYP/6-31+g(d)).

5

notwendigerweise die weiteren Eigenschaften, wie Glasübergangstemperatur etc.) Einige Verbindungen, deren quantenchemische Eigenschaften (wenn auch nicht Alle Berechnungen wurden mit dem Gaussian 98 Programmpaket durchgeführt. für Triplettmatrixmaterialien geeignet sind, sind in Tabelle 1 aufgelistet

2

Verbindung	НОМО	OMUL	HOMO LUMO Triplettenergie	Dipolmoment
	[eV]	[eV]	[eV]	. [a]
Triphenylphosphin	-6.06	-1.86	3.62	1.51
Diphenylmethylphosphin	-6.12	-1.79	3.64	1.49
Dimethylphenylphosphin	-6.27	-1.74	3.81	1.47
Diphenylsulfid	-6.17	-1.84	3.58	1.89
Methylphenylsulfid	-6.37	-1.80	. 3.80	1.94

Tabelle 1: Berechnete physikalische Eigenschaften einiger Materialien, die sich (aufgrund dieser Eigenschaften) als Triplettmatrixmaterialien eignen

25

C04002

Organische Elektrolumineszenzvorrichtungen, enthaltend Kathode und Anode und mindestens eine Emissionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht

Ю

für ein substituierfes C, P, As, Sb, Bi, S, Se oder Te steht und X mindestens Metallkomplexe der Chinoxolate, Oxadiazole und Triazole als Matrixmaterial Matrixmaterialien A mit der Teilstruktur L=X ausgeschlossen sind, wobei L ein nicht-bindendes Elektronenpaar aufweist, und mit der Maßgabe, dass mindestens ein Matrixmaterial A enthält, welches mindestens ein Element enthält, keine Edelgasverbindung ist, weiterhin mit der Maßgabe, dass Matrixmaterial keines der Elemente Si, Ge, Sn, Pb, Al, Ga, In oder TI mit der Ordnungszahl ≥ 15 enthält, mit der Maßgabe, dass das ausgeschlossen sind;

9

15

welches bei geeigneter Anregung aus dem Triplettzustand Licht emittiert mindestens ein zur Emission befähigtes Emissionsmaterial B enthälf, und mindestens ein Element der Ordungszahl größer 20 enthält.

gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A ein Hauptgruppenelement enthält. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch ď

2

gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A Kalium, Rubidium und/oder Cäsium Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 2, dadurch က

25

Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A Calcium, Strontium und/oder Barium enthälf. 4

Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A Phosphor, Arsen, Antimon und/oder Bismut enthält. ĸ,

ဓ္က

gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A Schwefel, Selen und/oder Tellur Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 2, dadurch enthält. ဖ

- gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A Chlor, Brom und/oder lod enthält. dadurch Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Ans
- Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A mindestens ein Übergangsmetallelement und/oder ein Lanthanoid-Element enthält. ထ
- Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht eine Mischung aus mindestens zwei dieser Matrixmaterialien enthält. о О

9

9

Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Triplettenergie des Matrixmaterials A zwischen 2 und 4 eV liegt. 6.

5

- Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Triplettenergie des Matrixmaterials A größer ist als die Triplettenergie des verwendeten Triplettemitters B. Ξ.
- gekennzeichnet, dass die Triplettenergie des Matrixmaterials A um mindestens Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 11, dadurch 0.5 eV größer ist als die des Triplettemitters B. 12.

20

Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A amorph ist. €.

25

gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A eine Glasübergangstemperatur $T_{\mathfrak{g}}$ Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gernäß Anspruch 13, dadurch (gemessen als Reinsubstanz) größer als 90 °C aufweist. 14.

8

Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Matrixmaterial A um ungeladene Verbindungen handelt. रु

32

Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der unbesetztes Molekülorbital) des Matrixmaterials A höher liegt als das HOMO Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das LUMO (niedrigstes <u>6</u>

16

Pesetztes Molekülorbital) des Triplettemitters B und dass das LUMO. des Triplettemitters B höher liegt als das HOMO des Matrixmaterials A

Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das HOMO der Verbindung $\pm\,0.5\,\text{eV}$ gegenüber dem HOMO der Schicht, an die die Emissionsschicht auf Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der mit dem weniger negativen HOMO in der Emissionsschicht im Bereich von Anodenseite grenzt, liegt. 17.

S

- Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das LUMO der Verbindung Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der mit dem negativeren LUMO in der Emissionsschicht im Bereich von $\pm\,0.5\,\text{eV}$ gegenüber dem LUMO der Schicht, an die die Emissionsschicht auf Kathodenseite angrenzt, liegt. ₩.
- Molekülfragments um das Element mit der Ordnungszahl ≥ 15 ungleich null ist. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Dipolmoment des <u>6</u>

15

Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Dipolmoment des Molekülfragments um das Element mit der Ordnungszahl ≥ 15 größer oder gleich 1 D ist. 20.

20

Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Dipolmoment des Molekülfragments um das Element mit der Ordnungszahl ≥ 15 größer oder gleich 1,5 D ist. 21.

22

Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrixmaterialien A diskrete molekulare bzw. koordinative Verbindungen sind, die auch im Festkörper diskrete Strukturen ausbilden. 22.

8

Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass als Matrixmaterial A eine Verbindung verwendet wird, die selber auch aus dem Triplettzustand Licht emittieren kann: 23

Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass als Matrixmaterial A eine mehreren der Verbindung verwendet wird, die zwei oder mehr Elemente, die gleich oder verschieden sein können, mit der Ordnungszahl ≥ 15 enthalten. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß eine

24.

- Matrixmaterial A und Triplettemitter B durch Vakuumverdampfung, Verdampfen Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichten aus m Trägergasstrom oder aus Lösung durch Spincoaten oder mit Druckverfahren auf ein Substrat aufgebracht werden. 25.
- Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A unzersetzt verdampfbar ist. 26.
- Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial A in einem organischen Lösemittel löslich ist, in dem auch der Triplettemitter B öslich ist 27.
- Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 38 und kleiner 84 enthält. Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass der Triplettemitter B 28.
- Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass der Triplettemitter B mindestens ein Atom der Ordnungszahl größer 56 und kleiner 80 enthält. 29.
- Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass der Triplettemitter mindestens eines der Elemente Molybdan, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium enthält. 30.

ဓ္က

Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 28 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung aus mindestens zwei Triplettemittern B verwendet wird. 34.

32

ie Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der außer dem mindestens einen Matrixmaterial A und dem mindestens einen Ansprüche 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht 9

32.

Emitter B noch mindestens eine weitere Verbindung enthält.

zwischen 1 bis 99 Gew. % einer oder mehrerer Matrixverbindungen A bezogen Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht auf die Gesamtzusammensetzung der Emissionsschicht, enthält 33.

gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht zwischen 50 bis 93 Gew.% einer Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 33, dadurch 3esamtzusammensetzung der Emissionsschicht, enthält oder mehrerer Matrixverbindungen A bezogen auf die 34.

Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der zwischen 1 bis 99 Gew.% eines oder mehrerer Emitter B bezogen auf die Ansprüche 1 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht Gesamtzusammensetzung der Emissionsschicht, enthält. 35.

gekennzeichnet, dass die Emissionsschicht zwischen 7 bis 20 Gew.% eines Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 35, dadurch oder mehrerer Emitter B bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Emissionsschicht, enthält. 36.

Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 36, dadurch gekennzeichnet, dass außer der Kathode, der Anode und der Emitterschicht noch weitere Schichten enthalten sind. 37.

25

sein kann, und oder mindestens eine Lochblockierschicht und/oder mindestens gekennzeichnet, dass mindestens eine Lochinjektionsschicht, die auch dotiert sein kann, und/oder mindestens eine Lochtransportschicht, die auch dotiert Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 37, dadurch mindestens eine Elektroneninjektionsschicht, die auch dotiert sein kann, eine Elektronentransportschicht, die auch dotiert sein kann, und/oder vorhanden ist. 38.

Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 38, dadurch gekennzeichnet, dass die Emitterschicht ohne 39.

S

9

5

20

유

छ

20

25

30

Verwendung einer Lochblockierschicht direkt an die Elagansportschicht grenzt oder dass sie ohne Verwendung einer Lochblockierschicht und einer Elektronentransportschicht direkt an die Elektroneninjektionsschicht oder an die Kathode grenzt.

40. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 39, dadurch gekennzeichnet, dass die Emitterschicht ohne Verwendung einer Lochtransportschicht direkt an die Lochinjektionsschicht grenzt oder dass sie ohne Verwendung einer Lochtransport- und einer Lochinjektionsschicht direkt an die Anode grenzt.

5

41. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 40, dadurch gekennzeichnet, dass in der Emitterschicht sich die Dotierungszone des Emitters B in der Matrix A senkrecht zur Schicht nur über einen Teil der Matrixschicht erstreckt.

5

Buns

C04002

20

Phosphoreszierende Elektrolumineszenzelemente

Die vorliegende Erfindung beschreibt Elektrolumineszenzelemente, enhaltend Kathode und Anode und mindestens eine Emissionsschicht, wobei diese mindestens ein Matrixmaterial A, das bestimmte Elemente enthält, und mindestens ein Emittermaterial B, das aus dem Triplettzustand Licht emittiert, enthält.